

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 51/48, 57/04</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/40342</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. September 1998 (17.09.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/01256</b>  (22) Internationales Anmeldedatum: <b>5. März 1998 (05.03.98)</b>  (30) Prioritätsdaten: <b>197 09 392.2      7. März 1997 (07.03.97)      DE</b>  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>MARTIN, Friedrich-Georg [DE/DE]; Heuauerweg 36, D-69124 Heidelberg (DE). SCHRAUT, Armin [DE/DE]; Wilhelmstrasse 161, D-64625 Bensheim (DE). ULBRICH, Michael-Dieter [AT/DE]; Fontanestrasse 20, D-67251 Freinsheim (DE).</b>  (74) Anwalt: <b>ISENBRUCK,      Günter,      Bardehle, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: <b>METHOD FOR EXTRACTING (METH)ACRYLIC ACID</b>  (54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON (METH)ACRYLSÄURE</b>  (57) Abstract  The invention relates to a method for extracting an aqueous solution containing (meth)acrylic acid. Said solution is brought into contact with a solution containing at least one extracting agent which can be converted into (meth)acrylic acid and forms a miscibility gap with the aqueous solution to produce an organic phase containing (meth)acrylic acid and extraction agent and an aqueous phase.  (57) Zusammenfassung  Verfahren zur Extraktion einer wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, durch Inkontaktbringen mit einer Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, und mit der wäßrigen Lösung eine Mischungslücke bildet, wobei eine organische Phase, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel enthält, und eine wäßrige Phase erhalten wird.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

### Verfahren zur Extraktion von (Meth)acrylsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion einer wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, durch Inkontaktbringen mit einer  
15 Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in einer oder mehreren Stufen in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, und mit der wäßrigen Lösung eine Mischungslücke bildet.

Der im Rahmen dieser Anmeldung verwendete Begriff "(Meth)acrylsäure"  
20 bezeichnet sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure.

Methacrylsäure bildet aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen monoethylenisch ungesättigten Bindung sowie der Säurefunktion ein wertvolles Monomer zur Herstellung von Polymerisaten, wie z.B. für als Klebstoffe geeignete wäßrige  
25 Polymerdispersionen. Das gilt auch für Acrylsäure.

Unter anderem ist Methacrylsäure zugänglich durch Gasphasenoxidation von 1-Buten, Isobuten, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Isobuten, MTBE und/oder Methacrolein mit Sauerstoff oder Sauerstoff-enthaltenden Gasen in Gegenwart  
30 von Katalysatoren, wie z.B. Multimetalloxiden, die die Elemente Molybdän und Vanadium in oxidischer Form enthalten. Die Oxidation wird bei erhöhter Temperatur sowie infolge der hohen Reaktionswärme vorzugsweise unter Verdünnen der Reaktionspartner mit Inertgasen wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und/oder Koh-

lenwasserstoffen und/oder Wasserdampf durchgeführt. Bei diesen Verfahren wird jedoch nicht reine Methacrylsäure, sondern ein Reaktionsgasgemisch, das neben Methacrylsäure die Ausgangsstoffe, beispielsweise nicht umgesetztes Methacrolein, Wasserdampf, inertes Verdünnungsgas (z.B. Stickstoff), und Nebenprodukte (z.B. Kohlenoxide), niedere Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd, 5 hochsiedende Bestandteile, wie z.B. Citraconsäure, und insbesondere Essigsäure enthält, erhalten, von welchem die Methacrylsäure anschließend abgetrennt werden muß (vgl. z.B. EP-A 253 409 und DE-A 19 62 431). Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindung, z.B. Methacrolein, während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methylether des tert.-Butanols (MTBE).

Es ist es auch möglich zur Herstellung von Methacrolein Formaldehyd und Propionaldehyd zu kondensieren und durch anschließende Destillation Methacrolein zu erhalten. Ein derartiges Verfahren wird in der EP-B 58 927 15 beschrieben. Das so gewonnene Methacrolein kann danach in herkömmlicher Weise durch katalytische Gasphasenoxidation zu Methacrylsäure umgesetzt werden. Eine derartige Umsetzung wird unter anderem in der EP-B 297 445 20 beschrieben.

Die Gewinnung von Acrylsäure ist ausgehend von den entsprechenden C<sub>3</sub>-Verbindungen, insbesondere Propen und/oder Acrolein, analog möglich.

Will man (Meth)acrylsäure durch Extraktion aus dem erhaltenen Reaktionsgasgemisch abtrennen, wird das Reaktionsgasgemisch zunächst einer Kondensationsstufe unterworfen und anschließend extrahiert. So beschreibt die EP-B 345 083 ein derartiges Verfahren, das eine Methacrylsäure-Extraktionsstufe umfaßt, in der Methacrylsäure mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff 25 mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen extrahiert wird.

Gemäß der EP-A 710 643 wird innerhalb eines Verfahrens zur Aufreinigung von Methacrylsäure eine durch Kühlen und Kondensieren des Reaktionsgases erhaltene wäßrige Methacrylsäure-Lösung durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einem Ester oder einem Gemisch davon, aus der wäßrigen Lösung extrahiert.

Das japanische Patent JP 57 095 938 beschreibt die Extraktion von Acrylsäure aus einer verdünnten wäßrigen Lösung durch Extraktion mittels einem Sauerstoff-enhaltenden Lösungsmittel und einem tertiären Amin. Beispielhaft sind Trioctylamin und 2,6-Dimethyl-4-heptanol genannt.

Alle diese Verfahren sind jedoch dahingehend nachteilig, daß zur Extraktion von (Meth)acrylsäure jeweils ein Hilfsstoff eingesetzt wird, der zum einen nicht ohne zusätzliche Kosten zugänglich ist und darüber hinaus innerhalb eines derartigen Verfahrens zusätzliche Schritte erfordert, um diesen Hilfsstoff wieder abzutrennen, was zusätzliche Kosten und zusätzlichen Energieaufwand mit sich bringt.

Keines der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren beschreibt die Möglichkeit einer Extraktion von (Meth)acrylsäure mittels einer Hilfsstoff-freien Lösung. Als Extraktionsmittel werden bislang lediglich Hilfsstoffe, die nicht zu (Meth)acrylsäure umgesetzt werden können, verwendet.

Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Extraktion einer wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, bereitzustellen, das ohne Zugabe von Hilfsstoffen durchgeführt werden kann und ferner mit herkömmlichen Vorrichtungen und unter vergleichsweise geringem Energieaufwand durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erfüllt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Extraktion einer wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, durch Inkontaktbringen  
5 mit einer Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, und mit der wäßrigen Lösung eine Mischungslücke bildet, wobei eine organische Phase, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel enthält, und eine wäßrige Phase erhalten wird.

10 Der Begriff "Extraktionsmittel" umfaßt, wie u.a. in den Ansprüchen definiert, alle Substanzen, die in einer oder mehreren Stufen in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden können und gleichzeitig eine Mischungslücke mit der wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, bilden.

15 Dabei sind insbesondere Alkane, Alkanole, Alkene oder Alkenale mit 3 oder 4 C-Atomen oder Gemische aus zwei oder mehr davon, die in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden können und eine Mischungslücke mit der oben definierten wäßrigen Lösung bilden, zu nennen.

20 Als Substanzen, die dafür in Frage kommen, werden vorzugsweise (Meth)acrolein, Isobuten, Propen, Propan, Butan, Isobutyraldehyd, der Methylether des tert.-Butanols (MTBE) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet. Besonders bevorzugt wird (Meth)acrolein verwendet.

25 Die Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, besteht entweder vollständig aus diesem Extraktionsmittel oder enthält dieses als Gemisch mit anderen Stoffen, wie z.B. Wasser und/oder Essigsäure. Die Lösung kann dabei auch durch den Herstellungsprozeß der Komponenten bedingte Verunreinigungen  
30 aufweisen, muß also vor der Extraktion nicht gereinigt werden.

Diese Lösung kann auch mit die Extraktionswirkung verbessernden Zusatzstoffen versetzt werden. Zu nennen sind dabei beispielsweise Entschäumer, wie z.B. Talkfettalkohol und andere Polyalkohole, Deemulgatoren, wie z.B. Alkalimetallchloride und Tenside und Stoffe, die die Mischungslücke erweitern, wie z.B. höhere Alkane, insbesondere solche mit 4 bis 14 C-Atomen.

Bzgl. der Konzentration des in dieser Lösung enthaltenen Extraktionsmittels, das in Meth(acrylsäure) umgewandelt werden kann, bestehen prinzipiell keine Beschränkungen, wobei jedoch die Konzentration diese Extraktionsmittels in der Lösung vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 50 bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 70 bis ungefähr 99,9 Gew.-% und insbesondere ungefähr 90 bis ungefähr 97 Gew.-% beträgt.

Dabei muß die oben definierte Lösung in jedem Fall eine Mischungslücke mit der wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, aufweisen.

Insbesondere wenn das erfindungsgemäße Verfahren innerhalb eines Verfahrens zur (Meth)acrylsäure-Herstellung eingebettet wird bzw. im Verbund mit einem derartigen Verfahren betrieben wird, ist es bevorzugt, zur Extraktion von (Meth)acrylsäure als Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, eine Lösung zu verwenden, die als Edukt für die (Meth)acrylsäure-Synthese eingesetzt werden kann und vorzugsweise eine Konzentration an Extraktionsmittel von 50 bis 100 Gew.-% enthält. Weiter bevorzugt handelt es sich dabei um eine Lösung, die (Meth)acrolein enthält.

Ferner kann auch das durch Oxidation der  $C_3/C_4$ -Verbindungen in der ersten Stufe erhaltene Reaktionsgasgemisch, das noch Edukt enthält, nach Kondensation desselben, als Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält,

das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, zur Extraktion von (Meth)acrylsäure verwendet werden.

Das in der Lösung enthaltene Extraktionsmittel, das sich nach der Extraktion zu einem bestimmten Teil in der wäßrigen Phase befindet, wird vorzugsweise durch ein thermisches Trennverfahren zurückgewonnen, z.B. durch Strippung mit Wasserdampf oder einem Intergas, wie z.B. Stickstoff, Luft, Kohlendioxid, Abgas aus der (Meth)acrylsäure-Herstellung oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder durch destillative Rückgewinnung. Dabei wird das Extraktionsmittel nahezu vollständig in die Gasphase überführt und kann dann, gegebenenfalls nach Durchlaufen weiterer (Aufarbeitungs)stufen, zur Herstellung von (Meth)acrylsäure verwendet werden.

Bezüglich der Konzentration der (Meth)acrylsäure in der wäßrigen Lösung bestehen ebenfalls keinerlei Beschränkungen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (Meth)acrylsäure in dieser Lösung bei ungefähr 0,01 bis ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 40 Gew.-% und insbesondere ungefähr 5 bis ungefähr 20 Gew.-%. Neben (Meth)acrylsäure und Wasser kann diese Lösung, insbesondere sofern sie technisch aus der Herstellung von (Meth)acrylsäure anfällt, eine geringe Menge, in der Regel weniger als ungefähr 3 Gew.-%, der zur Herstellung von (Meth)acrylsäure verwendeten Edukts und eine geringe Menge, in der Regel weniger als 10 Gew.-%, Essigsäure enthalten.

Wie oben ausgeführt, wird bei der Extraktion eine organische Phase erhalten, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel enthält. Dabei wird die Extraktion vorzugsweise so ausgeführt, daß die Gesamtmenge oder nahezu die Gesamtmenge der eingesetzten (Meth)acrylsäure sich in dieser Phase befindet. Neben (Meth)acrylsäure enthält die organische Phase Extraktionsmittel sowie noch geringe Mengen an Wasser, Essigsäure und hochsiedenden



Bestandteilen. Die erhaltene wäßrige Phase enthält ggf. noch geringe Mengen an (Meth)acrylsäure, Extraktionsmittel und Essigsäure, die jedoch durch thermische Trennverfahren zum überwiegenden Teil entfernt werden können.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die organische Phase, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel enthält, einem thermischen Trennverfahren wie z.B. einer Strippung mit Wasserdampf oder einem Intergas, wie z.B. Stickstoff, Luft, Kohlendioxid, einem Abgas, das bei der Oxidation der Ausgangsstoffe zur Herstellung von (Meth)acrylsäure entsteht, oder eines Gemischs dieser Intergase, oder einer Destillation des Extraktionsmittel/Wasser-Gemischs unterworfen. Innerhalb dieses Verfahrens wird zum einen die (Meth)acrylsäure zusammen mit den hochsiedenden Bestandteilen und der Essigsäure vom überwiegenden Teil an Extraktionsmittel und Wasser abgetrennt.

15

Bezüglich der Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, existieren keinerlei besondere Beschränkungen. Die einzige Voraussetzung ist, daß es bei der gewählten Temperatur und dem gewählten Druck möglich ist, daß sich zwei Phasen, eine organische und eine wäßrige Phase, ausbilden. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von ungefähr 0 bis ungefähr 150 °C, vorzugsweise ungefähr 30 bis ungefähr 80 °C und insbesondere ungefähr 50 bis ungefähr 70 °C durchgeführt, wobei bei Verwendung von (Meth)acrolein als Extraktionsmittel bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 68 °C bei überatmosphärischem Druck gearbeitet wird. Bei der Verwendung anderer Extraktionsmittel müssen Temperatur und/oder Druck in Abhängigkeit von diesem modifiziert werden.

20

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle Vorrichtungen, die im allgemeinen zur Extraktion benutzt werden, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 546ff, insbesondere S. 560ff (1972), beschrieben sind, verwendet  
5 werden. Zu nennen sind insbesondere Mixer-Settler-Vorrichtungen, Extraktions-Kolonnen, Sprühturm-Extraktionskolonnen, pulsierte bzw. unpulsierte Boden-, Füllkörper bzw. Packungskolonnen, sowie gerührte Extraktionskolonnen, oder Extraktionsvorrichtungen, die Zentrifugalkräfte nutzen.

10 Dabei können die wäßrige Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, und die Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, entweder im Gleich-, Kreuz- oder im Gegenstrom miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei das Inkontaktbringen im Gegenstrom bevorzugt ist.

15 Die Extraktion kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei auch Kombinationen von Extraktionsvorrichtungen verwendet werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich  
20 durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Fahrweise bevorzugt ist.

Es ist darüber hinaus möglich, das erfindungsgemäße Extraktionsverfahren als Bestandteil eines Verfahrens zur Herstellung von (Meth)acrylsäure auszuführen. Dabei entspricht die Menge der zu extrahierenden (Meth)acrylsäure in  
25 der Regel der Menge an (Meth)acrylsäure, die bei der Kondensation des bei der Herstellung von (Meth)acrylsäure durch Gasphasenoxidation direkt erhaltenen Reaktionsgemischs nicht kondensiert wurde.

Wie oben erwähnt wird das zur Extraktion verwendete Extraktionsmittel  
30 nach Durchlaufen der Extraktion vorzugsweise zurückgewonnen. Als Methode

zur Rückgewinnung des Teils des Extraktionsmittels, das in der wäßrigen Phase gelöst ist, eignen sich insbesondere thermische Trennverfahren, wie z.B. das Strippen mit Wasserdampf oder einem Intergas, wie z.B. Stickstoff, Luft, Kohlendioxid, einem Abgas, das bei der Oxidation der Ausgangsstoffe zur Herstellung von (Meth)acrylsäure entsteht, oder eines Gemischs dieser Intergase oder die Destillation des Extraktionsmittel/Wasser-Gemischs.

Der Strippvorgang wird im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 30 bis ungefähr 100 °C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 80 °C und einem Druck von ungefähr 1 bis ungefähr  $1,5 \times 10^5$  Pa. durchgeführt. Für andere Drücke müssen die Temperaturen entsprechend modifiziert werden.

Die Art der verwendeten Strippvorrichtung unterliegt keiner bestimmten Beschränkung, und es können beliebige herkömmliche Strippvorrichtungen verwendet werden, die einen Gas-Flüssigkeits-Kontakt ermöglichen, z.B. Füllkörper-, Siebboden-, Glockenboden- oder Sprühtürme. Weitere gut verwendbare Sprühhvorrichtungen sind unter dem Stichwort "Absorptionskolonne" in der EP-A 706 986 in Spalte 3, Zeilen 11 bis 38 und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben, der durch Bezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mit einbezogen wird.

Wie oben ausgeführt, wird die in der organischen Phase enthaltene (Meth)acrylsäure ebenfalls durch ein thermisches Trennverfahren zurückgewonnen, vorzugsweise indem man die organische Phase einer Stufe zur Kondensation von (Meth)acrylsäure unterwirft. Innerhalb dieser Stufe wird ein Kondensat erhalten, das die Hauptmenge der sich in der organischen Phase befindlichen (Meth)acrylsäure und die Hauptmenge an Essigsäure enthält, während das in der organischen Phase in der Regel enthaltene Extraktionsmittel in den gasförmigen Zustand übergeht.

Zu diesem Zweck führt man die organische Phase einem thermischen Trennverfahren zu, das bei einer Temperatur betrieben wird, bei der das obige Ziel, nämlich die Abtrennung der Hauptmenge an (Meth)acrylsäure von der Hauptmenge an Extraktionsmittel erreicht wird.

5

Derartige Trennverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt und z.B. für die Kondensation des bei der Herstellung von (Meth)acrylsäure erhaltenen gasförmigen Reaktionsgemisches u.a. in der DE-OS 42 35 321 und der DE-OS 37 21 865 beschrieben.

10

Dabei kann den in vorliegendem Verfahren verwendeten Lösungen zur Vermeidung bzw. Verringerung der Neigung zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder Extraktionsmittel auch ein Stabilisator, wie z.B. Phenothiazin, Hydrochinon und dessen Derivate zugesetzt werden.

15

Wie sich aus Obigem ergibt, kann mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens das (Meth)acrylsäure-Wasser-Azeotrop in einfacher Weise durch Zusatz von Extraktionsmitteln, die zu (Meth)acrylsäure umgesetzt werden können, überwunden werden. Dies spart aufwendige, energieintensive, destillative Trennschritte. Weiterhin werden durch die Aufarbeitung des Hilfsstoffs bedingte Verschmutzungsprobleme vermieden.

20

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr noch anhand einiger Ausführungsbeispiele erläutert werden.

**BEISPIELE:**Beispiel 1:

5 Eine wäßrige Lösung enthaltend 10,3 Gew.-% Methacrylsäure und 2,2 Gew.-% Essigsäure wurde in einer dreistufigen Mixer-Settler-Kaskade, die bei einer Temperatur von 50 °C betrieben wurde, im Gegenstrom mit einer wäßrigen Methacrolein-haltigen Lösung mit einem Gehalt an Methacrolein von 92 Gew.-% extrahiert. Eine Verweilzeit von 30 min war für Phasen-  
10 trennung ausreichend.

Die erhaltene organische Phase enthielt die Gesamtmenge der eingebrachten (Meth)acrylsäure und wies diese in einer Konzentration von 17,6 Gew.-% auf. Es wurden 361 g (Meth)acrylsäure extrahiert.

15

Beispiel 2:

630 g wäßrige Lösung mit 10,3 Gew.-% Methacrylsäure und 2,2 Gew.-% Essigsäure wurden einstufig mit 300 g einer organischen Methacroleinlösung  
20 extrahiert. Die Methacroleinlösung enthielt 7 Gew.-% Wasser. Es wurden 580 g wäßrige Phase mit 1,7 Gew.-% Methacrylsäure und 1,2 Gew.-% Essigsäure erhalten.

Die Methacroleinlösung wurde bei dem Extraktionsschritt mit 14,4 Gew.-% Methacrylsäure und 1,1 Gew.-% Essigsäure beladen.

25

Beispiel 3:

449 g wäßrige Lösung mit 1,7 Gew.-% Methacrylsäure und 1,2 Gew.-% Essigsäure wurden einstufig mit 212 g einer organischen Methacroleinlösung  
30 extrahiert. Die Methacroleinlösung enthielt 7 Gew.-% Wasser. Es wurden

434 g wäßrige Phase mit 0,37 Gew.-% Methacrylsäure und 1,2 Gew.-% Essigsäure erhalten.

Die Methacroleinlösung wurde bei dem Extraktionsschritt mit 2,9 Gew.-% Methacrylsäure und 0,73 Gew.-% Essigsäure beladen.

5

Beispiel 4:

328 g wäßrige Lösung mit 0,37 Gew.-% Methacrylsäure und 1,2 Gew.-% Essigsäure wurden einstufig mit 156 g einer organischen Methacroleinlösung  
10 extrahiert. Die Methacroleinlösung enthielt 7 Gew.-% Wasser. Es wurden 325 g wäßrige Phase mit 0,06 Gew.-% Methacrylsäure und 0,68 Gew.-% Essigsäure erhalten.

Die Methacroleinlösung wurde bei dem Extraktionsschritt mit 0,65 Gew.-% Methacrylsäure und 0,56 Gew.-% Essigsäure beladen.

15

Beispiel 5:

3,49 kg/h einer ersten wäßrigen Lösung mit 10,3 Gew.-% Methacrylsäure und 2,2 Gew.-% Essigsäure wurden in einer dreistufigen Mixer-Settler-  
20 Anlage im Gegenstrom mit 1,63 kg/h einer ersten Methacroleinlösung, die in den 3. Settler eingebracht wurde, extrahiert. Die erste Methacroleinlösung enthielt 7 Gew.-% Wasser. Die erste wäßrige Lösung wurde in der ersten Extraktionsstufe (erster Settler) in Kontakt mit einer aus einem zweiten Settler ablaufenden dritten Methacroleinlösung gebracht.

25

Die aus dem ersten Settler ablaufende zweite wäßrige Lösung wurde mit einer aus einem dritten Settler ablaufenden zweiten Methacroleinlösung in Kontakt gebracht. Die aus dem zweiten Settler ablaufende dritte wäßrige Lösung wurde in der dritten Stufe in Kontakt mit der ersten Methacroleinlösung  
30 gebracht.

Aus dem dritten Settler wurden 3 kg/h vierte wäßrige Phase gewonnen. Diese vierte wäßrige Lösung enthielt 0,8 Gew.-% Methacrylsäure und 1,5 Gew.-% Essigsäure. Aus dem ersten Settler wurden 2 kg/h vierte Methacroleinlösung gewonnen. Diese vierte Methacroleinlösung enthielt 17,6 Gew.-%  
5 Methacrolein und 1,6 Gew.-% Essigsäure.

Die Phasentrennung zwischen den wäßrigen Lösungen und den Methacroleinlösungen war in allen Beispielen nach weniger als 3 Minuten vollständig.

10 Alle Beispielsversuche wurden bei einer Temperatur von 50 °C bei Umgebungsdruck ausgeführt.

5

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion einer wäßrigen Lösung, die (Meth)acrylsäure  
10 enthält, durch Inkontaktbringen mit einer Lösung, die mindestens ein  
Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden  
kann, und mit der wäßrigen Lösung eine Mischungslücke bildet, wobei  
eine organische Phase, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel ent-  
hält, und eine wäßrige Phase erhalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Lösung das mindestens eine  
Extraktionsmittel, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, in  
einer Konzentration von 50 bis 100 Gew.-% enthält.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Ex-  
traktionsmittel, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann,  
(Meth)acrolein, Isobuten, Propen, Propan, Butan, Isobutyraldehyd, der  
Methylether des tert.-Butanols (MTBE) oder ein Gemisch aus zwei oder  
mehr davon ist.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wäß-  
rige Lösung, die (Meth)acrylsäure enthält, (Meth)acrylsäure in einer  
Konzentration von 0,01 bis 80 Gew.-% enthält.



5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lösung, die mindestens ein Extraktionsmittel enthält, das in (Meth)acrylsäure umgewandelt werden kann, und mit der wäßrigen Lösung eine Mischungslücke bildet, eine Lösung ist, die als Edukt zur Herstellung von (Meth)acrylsäure verwendet werden kann.  
5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Extraktion in einer Mixer-Settler-Vorrichtung, einer gepackten Extraktionskolonne, einer Sprühturmextraktionskolonne, einer pulsierten oder unpulsierten Boden-, Füllkörper- oder Packungskolonne, einer gerührten Extraktionskolonne oder einer Extraktionsvorrichtung, die Zentrifugalkräfte nutzt, durchgeführt wird.  
10
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Extraktion kontinuierlich durchgeführt wird.  
15
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Extraktion im Gegenstrom durchgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wäßrige Phase einem thermischen Trennverfahren unterworfen wird, wobei ein Extraktionsmittel enthaltendes Gas und ein Abwasser erhalten wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische Phase, die (Meth)acrylsäure und Extraktionsmittel enthält, einem thermischen Trennverfahren unterworfen wird, wobei eine flüssige Phase, die (Meth)acrylsäure enthält, und eine gasförmige Phase, die Extraktionsmittel enthält, erhalten wird.  
25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/01256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C51/48 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 345 083 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 6 December 1989 cited in the application see page 4, line 55 - page 5, line 22 see page 6, line 62 - line 65 ---	1,4-8
X	EP 0 710 643 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 8 May 1996 cited in the application see column 3, line 20 - line 24 see column 3, line 39 - line 57 see column 4, line 23 - line 34 see column 5, line 5 - line 9 ---	1,2,5-7
A	DE 21 61 525 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20 June 1973 see page 2 - page 3 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1998

Date of mailing of the international search report

06/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Held, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01256

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 7422            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A41, AN 74-40596V            XP002073117            &amp; JP 48 039 421 A (SUMITOMO CHEM CO LTD)            see abstract            -----         </p>	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0345083 A	06-12-1989	CA 1307004 A JP 1954815 C JP 2076835 A JP 6084326 B KR 9500640 B MX 170501 B US 5248819 A	01-09-1992 28-07-1995 16-03-1990 26-10-1994 26-01-1995 26-08-1993 28-09-1993
EP 0710643 A	08-05-1996	JP 8134011 A CN 1127746 A SG 33576 A	28-05-1996 31-07-1996 18-10-1996
DE 2161525 A	20-06-1973	BE 777032 A	21-06-1972

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01256

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C51/48 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 345 083 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 6. Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 22 siehe Seite 6, Zeile 62 - Zeile 65 ---	1, 4-8
X	EP 0 710 643 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 8. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 24 siehe Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 57 siehe Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 34 siehe Spalte 5, Zeile 5 - Zeile 9 ---	1, 2, 5-7
A	DE 21 61 525 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20. Juni 1973 siehe Seite 2 - Seite 3 ---	1
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Held, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 7422            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A41, AN 74-40596V            XP002073117            &amp; JP 48 039 421 A (SUMITOMO CHEM CO LTD)            siehe Zusammenfassung            -----         </p>	1-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentnummer

PCT/EP 98/01256

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0345083 A	06-12-1989	CA 1307004 A	01-09-1992
		JP 1954815 C	28-07-1995
		JP 2076835 A	16-03-1990
		JP 6084326 B	26-10-1994
		KR 9500640 B	26-01-1995
		MX 170501 B	26-08-1993
		US 5248819 A	28-09-1993
EP 0710643 A	08-05-1996	JP 8134011 A	28-05-1996
		CN 1127746 A	31-07-1996
		SG 33576 A	18-10-1996
DE 2161525 A	20-06-1973	BE 777032 A	21-06-1972